

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/072714 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 11/00**,
C09K 11/06, H01L 51/40

Mühlwiese 3, 65779 Kelkheim/Münster (DE). **HEUN, Susanne** [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). **SAUER, Andreas** [DE/DE]; Schüttelhelmweg 3, 60529 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02491

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. März 2002 (07.03.2002)

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 11 633.0 10. März 2001 (10.03.2001) DE

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPREITZER, Hubert** [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE). **BECKER, Heinrich** [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE). **TREACHER, Kevin** [GB/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLUTIONS AND DISPERSIONS OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

(54) Bezeichnung: LÖSUNG UND DISPERSIONEN ORGANISCHER HALBLEITER

(57) **Abstract:** The invention relates to solutions and/or dispersions of organic semiconductors in a mixture of at least two different organic solvents, characterised in that A) each solvent has a boiling point of less than 200 °C and a melting point of 15 °C or less, B) at least one of the solvents has a boiling point of between more than 140 °C and less than 200 °C, C) the solvents used have no benzylic CH₂ or CH groups, D) the solvents used are not benzene derivatives containing tert-butyl substituents or more than two methyl substituents. The invention also relates to the use of such solutions and/or dispersions in printing methods for producing layers of organic semiconductors, especially for the electronics industry.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Lösungen und/oder Dispersionen organischer Halbleiter in einem Lösemittelgemisch von mindestens 2 verschiedenen organischen Lösemittel, gekennzeichnet dadurch, dass; A. Jedes der Lösemittel für sich allein genommen einen Siedepunkt von weniger als 200° C aufweist und einen Schmelzpunkt von 15° C oder niedriger aufweist, B. mindestens eines der Lösemittel einen Siedepunkt zwischen mehr als 140 und weniger als 200° C aufweist, C. die eingesetzten Lösemittel keine benzyllischen CH₂- oder CH-Gruppen aufweisen, D. die eingesetzten Lösemittel keine Benzolderivate sind, die tert-Butylsubstituenten oder mehr als zwei Methylsubstituenten enthalten, sowie deren Verwendung in Druckverfahren zur Erzeugung von Schichten aus organischen Halbleitern, insbesondere für die Elektronikindustrie.



WO 02/072714 A1

Beschreibung

Lösungen und Dispersionen organischer Halbleiter

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Lösungen und/oder Dispersionen organischer Halbleiter sowie deren Verwendung in der Elektronikindustrie

10 In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

15 So finden schon seit etlichen Jahren Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten. Die Verwendung spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in Organischen bzw. Polymeren Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

20 Die Verwendung organischer Ladungstransportschichten in Anwendungen wie Organischen-Integrierten-Schaltungen (Organischen ICs) und Organischen-Solarzellen ist zumindest im Forschungsstadium schon sehr weit gediehen, so daß eine Markteinführung innerhalb der nächsten Jahre erwartet werden kann.

Die Anzahl weiterer Möglichkeiten ist sehr groß, häufig jedoch nur als Abwandlung der oben aufgeführten Prozesse zu sehen, wie die Beispiele Organische-Feststofflaserdioden und Organische-Photodetektoren belegen.

25 Bei einigen dieser modernen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht - je nach Applikation - immer noch ein immenser Bedarf an technischen Verbesserungen.

30 Bei den Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Auch bei der hochmolekularen Variante (den Polymeren Lichtemittierenden Dioden, PLED) ist eine Markteinführung in nächster Zeit zu

erwarten. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Der allgemeine Aufbau solcher PLEDs ist in WO 90/13148 wiedergegeben.

5 Weitere Ausgestaltungsformen solcher PLEDs wie Passiv-Matrix-Adressierung, Aktiv-Matrix-Adressierung sind in den weiter unten genannten Literaturstellen erläutert.

10 Für die PLEDs zeichnet sich die Entwicklung von vollfarbigen Anzeigevorrichtung ab. Um zu einer solchen vollfarbigen Anzeigevorrichtung zu kommen, ist es nötig, Beschichtungsverfahren zu entwickeln, die es erlauben, die drei Grundfarben (rot, grün, blau, RGB) räumlich getrennt aufzubringen. Da die Polymere aus Lösung und/oder Dispersion aufgebracht werden, sind hierbei Druckverfahren die Möglichkeit der Wahl.

15 Derzeit wird wegen der guten Steuerbarkeit, der erreichbaren Auflösung und der großen Variabilität, hauptsächlich an Tintenstrahldruck-Verfahren (ink-jet printing, IJP) gearbeitet. Grundsätzlich eignen sich aber auch andere Druckverfahren, wie z.B. Offsetdruck, Transferdruck, oder Tiefdruckverfahren.

20 Das Tintenstrahldruck-Verfahren zur Herstellung von PLEDs und entsprechenden Displays ist bereits mehrfach im Stand der Technik beschrieben.

Dieser nächstliegende Stand der Technik wird im folgenden beschrieben:

25 Aus EP-A-0880303 ist das Prinzip und die Verwendung von IJP zur Herstellung von PLEDs erstmals beschrieben. Gemäß EP-A-0880303 wird eine Lösung eines "organischen Lumineszenzmaterials" bzw. eine Lösung eines entsprechenden Precursors durch IJP auf ein photolithographisch vorbereitetes Substrat, welches Partitionierungen und Anode enthält, aufgebracht.

30 Durch die Verwendung verschiedenartiger Lösungen können so verschiedenfarbige Pixel erzeugt werden. In dieser Anmeldung wird mehr das Prinzip, weniger aber die technische Lehre, welche die praktische Durchführung und die dabei zu lösenden Probleme aufzeigt, gelehrt.

So gibt EP-A-0880303 – bis auf drei eher aufgabenhafte Formulierungen – keine Lehre über die Konsistenz und die Darstellung der entsprechenden Lösungen. Es wird nur formuliert, die Lösungen müßten einen Kontaktwinkel zwischen 30 und 170 Grad gegenüber dem Material der Düsen-Platte (nozzle plate) des IJ-Druckkopfs haben, damit die Lösung vernünftig gedruckt werden könne. Des weiteren sollte die Viskosität der Lösung zwischen 1 und 20 mPa·s (cps) liegen, damit zum einen die Konzentration an Wirkstoff hoch genug ist, zum anderen die Lösung auch noch mittels IJP druckbar ist. Schließlich soll die Oberflächenspannung der Lösung im Bereich zwischen 20 und 70 dyne/cm liegen.

Diese Angaben stellen allerdings technisch keine relevante Einschränkung bzw. Hilfestellung oder Lehre zum technischen Handeln dar, da der breite Kontaktwinkel praktisch für fast alle Lösungen oder Lösemittel Anwendung finden kann, wenn nur die Düsen-Platte entsprechend präpariert wird. Ebenso beginnt der angegebene Viskositätsbereich bereits bei nahezu purem Lösemittel (zum Vergleich: reines Toluol hat ca. 0.6 mPa·s; Tetralin hingegen bereits ca. 2 mPa·s) und geht – je nach Molekulargewicht der eingesetzten organischen Verbindung - bis hin zu sehr hohen Konzentrationen.

Schließlich gibt auch der angegebene Oberflächenspannungsbereich keine echte Information bzw. Einschränkung; die meisten verwendbaren organischen Lösemittel haben Werte im angegebenen Bereich; durch Auflösen von Polymeren verändern sich diese Werte nicht wesentlich.

In WO 99/39373 findet sich – in praktischer Hinsicht – nur die Lehre zum IJP von mit Farbstoffen dotierten Polyvinylcarbazol (PVK) Lösungen. Diese Chloroform-haltigen Lösungen führen laut Anmeldung zu starken (nicht behobenen) Problemen in der Anwendung (OLED): (i) die Pixel sind inhomogen, es könnte auf eine Teilentmischung des Farbstoffs und des Polymers geschlossen werden; (ii) die Device-Effizienz ist ca. 50% schlechter, als die einer ohne IJP hergestellten Leuchtdiode. Die ungünstigen anwendungstechnischen Eigenschaften von Chloroform (Toxizität etc.) sind hinreichend bekannt.

In WO 00/59267 werden erstmalig die verschiedenen Probleme von Lösungen für die Herstellung organischer Filme oder Punkte durch IJP aufgezeigt.

So beschreibt WO 00/59267 zumindest zwei wesentliche Probleme:

Problem 1: Lösemittel mit zu hohem Dampfdruck, d.h. mit einem zu niedrigem Siedepunkt, führen dazu, daß die IJ-Lösungen im Druckkopf bzw. an der Düse bzw. an der Düsenplatte eintrocknen. Dies hat zur Folge, daß die Düse verstopfen kann und der Druckprozeß schlecht reproduzierbar wird. Ein solches System ist für eine industrielle Fertigung ungeeignet.

Problem 2: Enthält die IJ-Lösung verschiedene Materialien (Blends), kann es beim Eintrocknen der IJ- Lösung dazu kommen, daß zunächst eine dieser Substanzen ausfällt. Dies führt zu einer inhomogenen Verteilung der verschiedenen Materialien im gebildeten Pixel. Derartig inhomogene Pixel zeigen im OLED Device eine deutliche Verschlechterung der Device-Eigenschaften.

Zur Lösung des vorstehenden Problem 1 wird in WO 00/59267 vorgeschlagen Lösemittel mit speziellen Eigenschaftsprofilen zu verwenden. Als geeignete Lösemittel werden substituierte Benzolderivate, die mindestens 3 C-Atome im Substituenten bzw. in den Substituenten aufweisen, vorgeschlagen. Dabei werden solche Lösemittel, deren Siedepunkt bei mindestens 200°C liegt, bevorzugt. Das als besonders bevorzugt gelehrt Lösemittel Dodecylbenzol hat jedoch einen Siedepunkt von ca. 300°C.

Als weitere Möglichkeit zur Lösung des Problem 1 wird in WO 00/59267 vorgeschlagen eine Mischung von mindestens zwei Lösemitteln, wobei das erste die oben genannten Eigenschaften aufweist und das zweite auch einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen kann, dieser aber wiederum mindestens 140°C beträgt, wobei hier die Darstellung unklar ist, da bei diesen Zumisch-Lösemitteln auch solche genannt werden, die einen deutlich niedrigeren Siedepunkt aufweisen, wie z. B. Toluol (Sdp. ~111°C), Chloroform (Sdp. ~61°C) und Tetrachlorkohlenstoff (Sdp. 76°C).

Diese Lösungen enthaltend die oben genannten Lösemittel bzw. Lösemittelgemische sollen nun folgende Problemlösungen bringen:

Zunächst verhindert das hochsiedende Lösemittel die Eintrocknung der Lösung im Druckkopf (Lösung des Problems 1). Zur Homogenisierung des Pixels (Lösung des Problems 2) und vor allem um das schwer zu entfernende hochsiedende Lösemittel zu entfernen, wird dann eine Nachbehandlung vorgeschlagen. Bei dieser

5 Nachbehandlung wird des Substrat, respektive der Pixel, auf Temperaturen zwischen 40 und 200°C erhitzt. Dies geschieht zunächst unter einem Überdruck von 2 bis 100 bar, um wieder eine homogene Lösung zu erzeugen. Anschließend wird unter Unterdruck weiter getempert bis alles Lösemittel entfernt ist.

10 Der Lösungsvorschlag gemäß der hier zitierten Anmeldung WO 00/59267 weist gravierende technische Probleme auf:

- A. Aus Beispiel 1 in der hier vorliegenden Anmeldeschrift ist ersichtlich, daß die möglichst vollständige Entfernung des Lösemittels aus der Beschichtung essentiell für gute Device-Eigenschaften ist. Diese vollständige Entfernung ist
- 15 gerade bei den bevorzugten hochsiedenden Lösemitteln (mit Siedepunkt über 200°C bzw. Dodecylbenzol) in einem technischen Prozeß sehr aufwendig.
- B. Es wird keine technische Lehre bzw. Maßnahme offenbart, warum bei dem geschilderten Verfahren beim finalen Lösemittel-Abdampfprozeß, nicht trotzdem wiederum eine Phasen-Separation, d. h. die Bildung inhomogener
- 20 Pixel eintreten soll. Das zwischenzeitliche Re-Homogenisieren könnte schließlich auch hier wieder zunichte gemacht werden.
- C. Die geschilderte Maßnahmen zur Homogenisierung (HOCHDRUCK, TEMPERN, VAKUUM) ist für eine technische Massenfertigung kaum geeignet.
- D. Etliche der in der Anmeldung aufgeführten Lösemittel weisen per se Probleme
- 25 auf. So ist (i) die technische Verfügbarkeit von Lösemitteln wie Dodecylbenzol, Cyclohexylbenzol und anderen hochsubstituierten Benzolen nicht gegeben; (ii) einige der genannten Lösemittel weisen durch das Vorhandensein stark aktivierter benzyllischer Protonen (z. B. bei Cumol, Tetralin, Dodecylbenzol, vgl. auch Beispiel 2 der vorliegenden Anmeldeschrift) ungewollte Reaktivitäten auf,
- 30 die für eine technische Anwendung nachteilig sind; (iii) sind einige der genannten Zumisch-Lösemittel (z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) stark giftig bzw. stehen sogar unter dem Verdacht cancerogene Eigenschaften zu besitzen.

Bei der technischen Realisierung treten zusätzlich zu den in WO00/59267 bereits aufgezeigten Problemen 1 und 2 weitere Probleme auf:

Problem 3: Beim Eintrocknen der einzelnen Tropfen der IJ-Lösungen auf dem Substrat kann es dazu kommen, daß zwar die Festsubstanz homogen im Pixel verteilt ist, jedoch die Schichtdicke des gebildeten Pixels stark variiert. In der Regel sind die Ränder des Pixels deutlich höher/niedriger als die Mitte des Pixels.

Dies führt nun in der Anwendung, der PLED, dazu, daß es zu einer inhomogenen Leuchtintensität innerhalb des Pixels kommt und auch die verschiedenen Bereiche des Pixels unterschiedlich schnell degradieren.

Problem 4: Trocknet die Lösung in aufgedruckten Pixeln zu langsam ein, kann es beim Bewegen des Substrats - bei technischen IJPs wird das Substrat in der Regel in einer Richtung gefördert - der Druckkopf bewegt sich vertikal dazu kommen, daß Lösung über die Pixelbegrenzung (i. d. R. werden die Pixel durch photolithographisch erzeugte Wände begrenzt) fließt. Es gibt auch IJP-Verfahren, bei denen sich das Substrat in beiden Richtungen bewegt, und der Druckkopf stillsteht. Hier ist dieser Effekt noch drastischer.

Eine Mischung der Tinten ist insbesondere dann besonders schädlich, wenn sich dadurch verschiedenfarbige Pixellösungen mischen.

Grundsätzlich führen die nicht erwünschten Schichtdickenvariationen und daraus resultierenden Inhomogenitäten zu nicht reproduzierbaren Emissionsverhalten.

Problem 5: Wie zuvor geschildert, ist es notwendig das Lösemittel möglichst vollständig aus dem abgeschiedenen Film zu entfernen, um optimale Device-Eigenschaften zu erhalten. Hat das Lösemittel einen zu niedrigen Dampfdruck (zu hohen Siedepunkt), so ergibt dies deutliche Probleme.

All diese Probleme (1 bis 5) sind bis dato nicht zufriedenstellend gelöst.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, für die oben beschriebenen Probleme eine technische Verbesserung anzubieten.

Gegenstand der Erfindung sind Lösungen und/oder Dispersionen organischer Halbleiter, insbesondere polymerer organischer Halbleiter, in einem Lösemittelgemisch von mindestens 2 verschiedenen organischen Lösemittel, gekennzeichnet dadurch, daß

- (1) Jedes der Lösemittel für sich allein genommen einen Siedepunkt von weniger als 200°C aufweist und einen Schmelzpunkt von 15°C oder niedriger aufweist,
- (2) mindestens eines der Lösemittel einen Siedepunkt zwischen mehr als 140 und weniger als 200°C aufweist
- (3) die eingesetzten Lösemittel keine benzyllischen CH₂- oder CH-Gruppen aufweisen,
- (4) die eingesetzten Lösemittel keine Benzolderivate sind, die tert-Butylsubstituenten oder mehr als zwei Methylsubstituenten enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen und/oder Dispersionen, um Schichten der organischen Halbleiter, insbesondere polymere organische Halbleiter, auf einem Substrat zu erzeugen.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist dabei die Verwendung von Druckverfahren zur Herstellung der organischen Halbleiterschichten. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Tintenstrahl-Druckverfahren (IJP).

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand sind die Schichten der organischen Halbleiter hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen.

Schichten der an sich bekannten organischen Halbleiter sind in der Literatur bereits beschrieben. Die mittels der erfindungsgemäßen Lösung bzw. Dispersionen hergestellten Schichten zeigen gegenüber den bislang beschriebenen verbesserte morphologische Eigenschaften. Insbesondere wird die Homogenität der Schicht, unter anderem bei der Verwendung von Blends bzw. Mischungen organischer

Halbleiter, die Konstanz der Schichtdicke über die Beschichtungsfläche (z. B. das einzelne Pixel) und die Freiheit von sogenannten pin-holes (mikroskopisch kleine Löcher in der Halbleiterschicht, welche aber zu fatalen Device-Schäden führen können) durch die verbesserten Anwendungseigenschaften der erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen deutlich verbessert.

Lösungen sind im Sinne dieses Anmeldungstextes Mischungen von Festsubstanzen in Lösemitteln, welche flüssig sind und in denen die Feststoffe molekular gelöst vorliegen, d. h. die große Mehrzahl der Feststoffmoleküle liegt tatsächlich gelöst und nicht in Form von Aggregaten bzw. Nano- oder Mikropartikel vor.

Dispersion sind im Sinne dieses Anmeldungstextes Mischungen von Festsubstanzen in Lösemitteln, welche flüssig sind und in denen die Feststoffe nicht molekular gelöst vorliegen, d. h. die große Mehrzahl der Feststoffmoleküle liegt nicht gelöst sondern in Form von Aggregaten bzw. Nano- oder Mikropartikeln vor.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Lösungen und/oder Dispersionen ist variabel. Allerdings verlangen gewisse Beschichtungstechniken eine Verwendung gewisser Viskositätsbereiche. So ist für die Beschichtung via IJP ein Bereich von ca. 4 bis 25 mPa*s als sinnvoll anzugeben. Für andere Druckverfahren, z. B. Tiefdruckverfahren, kann aber auch eine deutlich höhere Viskosität, beispielsweise im Bereich von 20 bis 500 mPa*s, durchaus Vorteile ergeben.

Organische Halbleiter im Sinne dieses Textes sind organische oder auch metallorganische Verbindungen, die – als Feststoff bzw. als konkrete Schicht – halbleitende Eigenschaften aufweisen, d. h. bei denen die Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband zwischen 0.1 und 4 eV liegt.

Die in den erfindungsgemäßen Lösungen und/oder Dispersionen eingesetzten organischen Halbleiter unterliegen keiner Einschränkung. Erfindungsgemäß können sowohl niedermolekulare organische Halbleiter als auch polymere Halbleiter eingesetzt werden.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Lösungen und/oder Dispersionen eingesetzten organischen Halbleiter sind niedermolekulare organische Halbleiter auf Basis von Triarylaminen (Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **1997**, 3148, 306-312), Aluminium-tris-(8-hydroxy-chinolin) (Appl. Phys. Lett. **2000**, 76(1), 115-117),
5 Pentacene (Science **2000**, 287(5455), 1022-1023), Oligomere (Opt. Mater. **1999**, 12(2/3), 301-305), weitere kondensierte aromatische Systeme (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2000**, 598, BB9.5/1-BB9.5/6) und weitere Verbindungen, wie sie beispielsweise in *J. Mater. Chem.* **2000**, 10(7), 1471-1507 und Handb. Adv. Electron. Photonic Mater. Devices **2001**, 10, 1-51 beschrieben sind. Die in den
10 vorstehend genannten Stellen offenbarten niedermolekularen Halbleiter sind durch Zitat Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen jedoch polymere organische oder metallorganische Halbleiter verwendet.

15 Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Lösungen polymerer organischer Halbleiter.

Als polymere organische Halbleiter im Sinne der vorliegenden Beschreibung werden
20 insbesondere (i) die in EP-A-0443861, WO 94/20589, WO 98/27136, EP-A-1025183, WO 99/24526, DE-A-19953806 und EP-A-0964045 offenbarten in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-p-arylene-vinylene (PAVs), (ii) die in EP-A-0842208, WO 00/22027, WO 00/22026, DE-A-19981010, WO 00/46321, WO 99/54385, WO 00/55927 offenbarten in organischen Lösemitteln
25 löslichen, substituierten Polyfluorene (PFs), (iii) die in EP-A-0707020, WO 96/17036, WO 97/20877, WO 97/31048, WO 97/39045 offenbarten in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-spirobifluorene (PSFs), (iv) die in WO 92/18552, WO 95/07955, EP-A-0690086, EP-A-0699699 offenbarten in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-paraphenylene (PPPs), (v) die in EP-A-
30 1028136, WO 95/05937 offenbarten in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Polythiophene (PTs), (vi) die in T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4832 offenbarten in organischen Lösemitteln löslichen Polypyridine (PPys), (vii) die in V. Gelling et al., *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 1770 offenbarten in

organischen Lösemittels löslichen Polypyrrole, (viii) substituierte, lösliche Copolymere, die Struktureinheiten von zwei oder mehr der . Klassen (i) bis (vii) aufweisen, (ix) die in *Proc. of ICSM '98, Part I & II* (in: *Synth. Met.* **1999**, 101 + 102) offenbaren in organischen Lösemittels löslichen konjugierten Polymeren, (x) substituierte und unsubstituierte Poly-vinyl-carbazole (PVKs), wie beispielsweise in R. C. Penwell et al., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **1978**, 13, 63-160 offenbart und (xi) substituierte und unsubstituierte Triarylaminpolymere, wie beispielsweise in JP 2000-072722 offenbart, verstanden. Diese polymeren organischen Halbleiter sind durch Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäß eingesetzten polymeren organischen Halbleiter können auch gedoped und/oder als Blend untereinander eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen enthalten zwischen 0.01 und 20 Gew%, bevorzugt zwischen 0.1 und 15 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 0.25 und 10 Gew%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0.25 und 5 Gew% des organischen Halbleiters. Dabei ist es auch erfindungsgemäß eine Mischung / Blend aus mehr als einem organischen Halbleiter einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen enthalten darüber hinaus – wie oben beschrieben – mindestens zwei verschiedene Lösemittel, von denen mindestens eines einen Siedepunkt über 140 und unter 200°C besitzt.

Hierbei ist es bevorzugt, wenn diese Lösemittel unterschiedliche Siedepunkte aufweisen, besonders bevorzugt ist der Unterschied der Siedepunkte mehr als 10°C, ganz besonders bevorzugt beträgt diese Differenz mehr als 20°C.

Das Verhältnis der beiden Lösemittel zueinander ist in weiten Bereichen variierbar. Um aber deutliche Effekte zu erzielen, sollte sich das (Volumen)verhältnis der beiden verwendeten Lösemittel im Bereich von 1:99 bis 99:1, bevorzugt im Bereich von 10:90 bis 90:10, besonders bevorzugt im Bereich von 20:80 bis 80:20 bewegen.

Diese Mischungen zeigen überraschende Verbesserungen zu den oben genannten Problemfeldern.

So führt der Anteil an Lösemittel mit Siedepunkt über 140 und unter 200°C dazu, daß (Problem 1) die Lösungen / Dispersionen im Druckkopf / an den Düsen nicht zu schnell eintrocknen. Zwar sind hier noch höher siedende Lösemittel noch besser, diese weisen dann aber besonders bei den Problemen 3 bis 5 überproportional starke Nachteile auf. Es hat sich hier als deutliche Verbesserung erwiesen, Lösemittel mit diesem Siedepunktsbereich einzusetzen:

- A. Für das Problem 3 ist es deutlich besser, niedriger siedende Lösemittel zu haben, denn ein schnelleres Eindampfen führt schneller zu einer hohen Viskosität im Pixel, damit treten derartige Effekte erst gar nicht auf. Dies wird besonders durch Lösemittelgemische mit unterschiedlich siedenden Lösemitteln gefördert, da dann das niedriger siedende Lösemittel noch schneller abdampft und dieser Effekt noch verstärkt wird (Beispiel 4).
- B. Problem 4 und Problem 5 werden aus demselben Grund deutlich besser gelöst als mit zu hoch siedenden Lösemitteln.
- C. Selbst für Problem 2 hat es sich erwiesen (siehe Beispiel 5), daß das deutlich beschleunigte Trocknen der Pixel sich hier vorteilhaft auswirkt. Dabei ist es offensichtlich so, daß durch das schnelle Eindicken eine Entmischung praktisch vollständig vermieden werden kann. Dieser Befund war überraschend.

Die Probleme 2 bis 5 könnten natürlich prinzipiell auch durch das Verwenden von wirklich niedrig siedenden Lösemitteln (oder –gemischen) gelöst werden. Diese bereiten aber für Problem 1 technisch nicht lösbare Schwierigkeiten. Somit sind gerade Lösemittel im angegebenen Bereich eine optimale Lösung für die beiden Problembereiche.

Die Probleme 1 bis 5 in Kombination können nicht sinnvoll mit einem einzigen Lösemittel gelöst werden. Wird ein zu niedrig siedendes Lösemittel verwendet, ist Problem 1 nicht zu lösen, wird ein zu hoch siedendes Lösemittel verwendet, werden 3 bis 5 immer schwerer lösbar.

Die erfindungsgemäßen Lösemittelgemische haben sich daher als überraschend einfache und wirksame Verbesserungen erwiesen.

Die Siedepunktsgrenze von 200°C erscheint auf den ersten Blick etwas willkürlich, zieht aber eine technisch sinnvolle Grenze bei der vorliegenden Erfindung. Bei

Lösemitteln die über dieser Grenze liegen (z. B. Tetralin, vgl. Beispiel 1, Cyclohexylbenzol, n-Pentylbenzol) werden vor allem die Probleme 3 und 4 (das Eindicken dauert zu lange) und schließlich (wenn man dieses Problem mit einem Gemisch behoben hat) das Problem 5 (das vollständige Entfernen der Lösemittel aus dem Film) technisch schwer behebbar.

Daß die eingesetzten Lösemittel einen Schmelzpunkt von 15°C oder weniger aufweisen sollen, ist dadurch zu belegen, daß die Lösungen bzw. Dispersionen unter Umständen (zwischen Herstellung und Einsatz) über Tage bis zu Monaten gelagert, eventuell auch transportiert werden müssen. Hier muß sichergestellt werden, daß die Lösungen bzw. Dispersionen auch als solche stabil bleiben und nicht bei Lagerung und/oder Transport ausfrieren oder sonstige nachteiligen Lager- und/oder Transporteffekte zu beobachten sind.

Die erfindungsgemäße Lösung bzw. Dispersion muß mindestens ein Lösemittel enthalten, daß einen Siedepunkt von mehr als 140°C aufweist. Siedepunkt soll in diesem Anmeldetext den Siedepunkt unter Normaldruck (1013 mbar) bedeuten. Diese Grenze ist zu setzen, da es sich technisch erwiesen hat, daß bei Verwendung von Lösemitteln mit niedrigeren Siedepunkten das Eintrocknen der Düsen innerhalb weniger Sekunden nach Beendigung des Druckvorganges stattfindet. Sobald dieser Wert bei etwa 10 Sekunden oder darüber ist, kann durch geeignete technische Hilfsmittel (Druckkopf fährt in Warteposition, Düsen werden mit Kappe mechanisch verschlossen) ein Austrocknen verhindert werden.

Somit erweist sich die Verwendung mindestens eines Lösemittels mit Siedepunkt zwischen 140 und 200°C als wichtig für die erfindungsgemäßen Effekte.

Bei der Verwendung von Lösemitteln mit benzyllischen CH₂- bzw. CH-Gruppen zeigt die gebildete Lösung bzw. Dispersion eine äußerst geringe Stabilität und ist für die technische Massenproduktion ungeeignet. Insofern sind die in WO 00/59267 zum Teil empfohlenen Lösemittel (z. B. Tetralin, Dodecylbenzol, Cumol, und weitere ähnliche Lösemittel) bei der Lösung der eingangs beschriebenen Probleme nicht hilfreich. So wurde beispielsweise gefunden (vgl. auch Beispiel 2), daß eine

Tetralinlösung eines PPV-Derivats innerhalb weniger Wochen (trotz Lagerung unter Schutzgas und unter Lichtausschluß) eine deutliche Veränderung der Eigenschaften (Abnahme der Viskosität, Abbau des Molekulargewichts des Polymers, Verschlechterung der Device-Eigenschaften bei Präparierung von PLED-Displays) mit sich bringt. Ähnliche Ergebnisse wurden unter anderem auch mit Cumol, 2-Butylbenzol und n-Butylbenzol erhalten.

Die Verwendung / Mitverwendung von Lösemitteln, die derartige Gruppen in den Seitengruppen tragen, ist daher ungeeignet, da es zu einer deutlichen Verschlechterung der Eigenschaften führt.

Die Verwendung von Lösemitteln, die eine Vielzahl von aromatischen Methylgruppen bzw. mindestens eine tert-Butylgruppe aufweist, hat sich insofern als problematisch erwiesen, da sich hierin eine Vielzahl von polymeren Halbleitern nur als schlecht löslich erwies. Dies ist näher in Beispiel 3 aufgeführt.

Natürlich kann ein solcher Überblick und eine derartige Untersuchung nicht umfassend sein, der Trend ist aber deutlich sichtbar. Um die Ausführung der Erfindung nicht unnötig zu erschweren, sind erfindungsgemäß benzolische Lösemittel mit mehr als zwei Methylgruppen bzw. mindestens einer tert-Butylgruppe nicht erfindungsgemäß bzw. auszuschließen.

In dieser physikalisch-chemisch sinnvollen Ausführungsform werden einerseits die der Erfindung zugrundeliegenden Probleme gelöst und andererseits eine technisch sinnvolle Abgrenzung gegenüber den Lösungen gemäß dem oben zitierten Stand der Technik, respektive WO 00/59267, gesehen.

Für die erfindungsgemäßen Lösungen sind nun unter anderem folgende Lösemittel mit Siedepunkt zwischen 140 und 200°C geeignet. Hierbei handelt es sich insbesondere um substituierte und unsubstituierte Xylolderivate, Di-C1-C2-Alkylformamide, substituierte und unsubstituierte Anisole, weitere Phenoletherderivate, substituierte Heterocyclen, wie substituierte Pyridine, Pyrazinen, Pyrimidine, Pyrrolidinone, substituierte und unsubstituierte N,N-Di-C1-C2-Alkylaniline und weitere fluorierte oder chlorierte Aromaten.

Besonders bevorzugt sind die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Lösemittel mit Siedepunkt zwischen 140 und 200°C

	Lösemittel	CAS-Nummer	Siedepunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Sonstiges (z. B. Flammpunkt, Flp.)
1	o-Xylol	95-47-6	144	-24	Flp. 32°C
2	2,6-Lutidin	108-48-5	145	-6	Flp. 33°C
3	2-Fluor-m-xylol	443-88-9	147	n. a.	Flp. 30°C
4	3-Fluor-o-xylol	443-82-3	150	n. a.	Flp. 36°C
5	2-Chlorbenzotrifluorid	88-16-4	152	-7	Flp. 58°C
6	Dimethylformamid	68-12-2	153	-61	Flp. 57°C
7	2-Chlor-6-fluortoluol	443-83-4	154	-27	Flp. 46°C
8	2-Fluoranisol	321-28-8	154	-39	Flp. 60°C
9	Anisol	100-66-3	154	-37	Flp. 51°C
10	2,3-Dimethylpyrazin	5910-89-4	156	n. a.	Flp. 54°C
11	4-Fluoranisol	459-60-9	157	-45	Flp. 43°C
12	3-Fluoranisol	456-49-5	160	-35	Flp. 43°C
13	3-Trifluormethylanisol	454-80-0	160	-65	Flp. 48°C
14	2-Methylanisol	578-58-5	170	-34	Flp. 51°C
15	Phenetol	103-73-1	170	-30	Flp. 57°C
16	4-Methylanisol	104-93-8	174	-32	Flp. 53°C
17	3-Methylanisol	100-84-5	175	-55	Flp. 54°C
18	4-Fluor-3-methylanisol	2338-54-7	175	n. a.	Flp. 62°C
19	2-Fluorbenzonitril	394-47-8	~180	n. a.	Flp. 73°C
20	4-Fluor-veratrol	398-62-9	~180	n. a.	n. a.
21	2,6-Dimethylanisol	1004-66-6	182	n. a.	Flp. 67°C
22	3-Fluorbenzonitril	403-54-3	185	-16	Flp. 67°C
23	2,5-Dimethylanisol	1706-11-2	190	~5	Flp. 66°C
24	2,4-Dimethylanisol	6738-23-4	191	n. a.	Flp. 63°C
25	Benzonitril	100-47-0	191	-13	Flp. 71°C
26	3,5-Dimethylanisol	874-63-5	193	n. a.	Flp. 65°C
27	N,N-Dimethylanilin	121-69-7	194	2	Flp. 62°C
28	1-Fluor-3,5-dimethoxybenzol	52189-63-6	~195	n. a.	n. a.
29	N-Methylpyrrolidinon	872-50-4	199	-24	Flp. 86°C

- 5 Die in der Tabelle aufgeführten Lösemittel können keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Die Bereitung einer erfindungsgemäßen Lösung oder Dispersion ist dem Fachmann natürlich ohne weiteres auch mit weiteren hier nicht

explizit aufgeführten Lösemitteln im angegebenen Siedebereich ohne erfinderisches Zutun möglich.

Jedoch hat sich die Verwendung beispielsweise rein aliphatischer Lösemittel (häufig mangelnde Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit), Aldehyd- bzw. Keton-haltiger Lösemittel + nitrierten Aromaten, phosphorhaltigen Lösungsmitteln (mangelnde Stabilität der Lösungen bzw. Dispersionen) und von Styrolderivaten bzw. anderer reaktiver Olefine (Polymerisationsneigung der Lösemittel) als nicht vorteilhaft erwiesen.

Für die erfindungsgemäßen Lösungen sind eine Vielzahl von Lösemitteln mit Siedepunkt unter 140°C geeignet.

Bei den erfindungsgemäßen Lösemitteln mit Siedepunkt unter 140°C gilt wiederum die bereits bei Lösemittel mit Siedepunkt zwischen 140 und 200°C gemachte Einschränkung (keine Aliphaten, Olefine, Aldehyde, Ketone, Nitro und Phosphor-Verbindungen). Des weiteren ist ein zu niedriger Siedepunkt nicht förderlich, denn dies erschwert, trotz Verwendung der Lösemittelmischung, die technische Lösung des Problems 1.

Es ist deshalb bevorzugt, in den erfindungsgemäßen Lösungen bzw. Dispersionen nur Lösemittel mit einem Siedepunkt von wenigstens 100°C und unterhalb 140°C zu verwenden.

Eine mit dieser Bevorzugung schon praktisch umgangene weitere technische Einschränkung ist der Verzicht auf stark giftige bzw. nachgewiesen kanzerogene Lösemittel, was zum Beispiel für Chloroform (Siedepunkt ~61°C), Tetrachlormethan (Siedepunkt ~77°C) und Benzol (Siedepunkt ~80°C) zutrifft.

Für die erfindungsgemäßen Lösungen sind nun unter anderem folgende Lösemittel mit Siedepunkt unter 140°C geeignet.

Hierbei handelt es sich insbesondere um fluoridierte oder chlorierte Aromaten bzw. Heteroaromaten, wie Benzol-, Toluol-, Xylol- und Pyridinderivate, aber auch Ether- und cyclische Etherderivate.

Ganz besonders sind die in der folgenden Tabelle ausgewählten, Lösemittel mit Siedepunkt unter 140°C bevorzugt, die überraschend gute Löse- bzw. Dispergiereigenschaften für organische Halbleiter, vor allem polymere organische Halbleiter, gezeigt haben.

5

	Lösemittel	CAS-Nummer	Siedepunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Sonstiges (z. B. Flammpunkt, Flp.)
1	3-Fluor-benzotrifluorid	401-80-9	102	-81	Flp. 7°C
2	Benzotrifluorid	98-08-8	102	-29	Flp. 12°C
3	Dioxan	123-91-1	102	12	Flp. 12°C
4	Trifluormethoxybenzol	456-55-3	102	-50	Flp. 12°C
5	4-Fluor-benzotrifluorid	402-44-8	103	-41	Flp. 7°C
6	3-Fluor-pyridin	372-47-4	108	n. a.	Flp. 13°C
7	Toluol	108-88-3	111	-93	Flp. 4°C
8	2-Fluor-toluol	95-52-3	113	-62	Flp. 12°C
9	2-Fluor-benzotrifluorid	392-85-8	115	-51	Flp. 17°C
10	3-Fluor-toluol	352-70-5	115	-87	Flp. 9°C
11	Pyridin	110-86-1	115	-42	Flp. 20°C
12	4-Fluor-toluol	352-32-9	116	-56	Flp. 17°C
13	2,5-Difluor-toluol	452-67-5	120	-35	Flp. 12°C
14	1-Chlor-2,4-difluorbenzol	1435-44-5	127	-26	Flp. 32°C
15	2-Fluor-pyridin	372-48-5	127	n. a.	Flp. 28°C
15	3-Chlorfluorbenzol	625-98-9	127	n. a.	Flp. 20°C
15	1-Chlor-2,5-difluorbenzol	2367-91-1	128	-25	Flp. 20°C
16	4-Chlorfluorbenzol	352-33-0	130	-27	Flp. 29°C
17	Chlorbenzol	108-90-7	132	-45	Flp. 23°C
18	2-Chlorfluorbenzol	348-51-6	138	-42	Flp. 31°C
19	p-Xylol	106-42-3	138	12	Flp. 25°C
20	m-Xylol	108-38-3	139	-47	Flp. 25°C

Auch die in dieser Tabelle aufgeführten Lösemittel sind natürlich nicht als Einschränkung zu verstehen, sondern nur sinnvoller technischer Hinweis. Es können natürlich auch noch weitere Lösemittel, die ansonsten günstige Eigenschaften (Löslichkeit, Siedepunkt, Mischbarkeit, um nur einige zu nennen) aufweisen, für die erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen Verwendung finden.

10

Bevorzugt sind also erfindungsgemäße Lösungen und Dispersionen, enthaltend ein oder mehrere Lösemittel ausgewählt aus o-Xylol, 2,6-Lutidin, 2-Fluor-m-xylol, 3-

Fluor-o-xylol, 2-Chlorbenzotrifluorid, Dimethylformamid, 2-Chlor-6-fluortoluol, 2-Fluoranisol, Anisol, 2,3-Dimethylpyrazin, 4-Fluoranisol, 3-Fluoranisol, 3-Trifluormethylanisol, 2-Methylanisol, Phenetol, 4-Methylanisol, 3-Methylanisol, 4-Fluor-3-methyl-anisol, 2-Fluorbenzonitril, 4-Fluor-veratrol, 2,6-Dimethylanisol, 3-Fluorbenzonitril, 2,5-Dimethylanisol, 2,4-Dimethylanisol, Benzonitril, 3,5-Dimethylanisol, N,N-Dimethylanilin, 1-Fluor-3,5-dimethoxybenzol oder N-Methylpyrrolidinon.

Des weiteren bevorzugt sind ebenso erfindungsgemäße Lösungen und Dispersionen, enthaltend ein oder mehrere Lösemittel ausgewählt aus 3-Fluorbenzotrifluorid, Benzotrifluorid, Dioxan, Trifluormethoxybenzol, 4-Fluorbenzotrifluorid, 3-Fluor-pyridin, Toluol, 2-Fluor-toluol, 2-Fluor-benzotrifluorid, 3-Fluor-toluol, Pyridin, 4-Fluor-toluol, 2,5-Difluor-toluol, 1-Chlor-2,4-difluorbenzol, 2-Fluor-pyridin, 3-Chlorfluorbenzol, 1-Chlor-2,5-difluorbenzol, 4-Chlorfluorbenzol, Chlorbenzol, 2-Chlorfluorbenzol, p-Xylol oder m-Xylol.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen liegt dann vor, wenn diese beim Eintrocknen (Aufkonzentrieren) sehr schnell Eindicken und Gelieren.

Besonders bevorzugt ist dieser Effekt bei Lösungen polymerer organischer Halbleiter anzuwenden.

Sehr schnell bedeutet in diesem Zusammenhang, daß dies schneller als beim puren Folgen einfacher physikalischer Gesetzmäßigkeiten erfolgt. So besteht für Polymerlösungen häufig folgender Zusammenhang zwischen Viskosität η und Konzentration c :

$$\eta \sim c^{3.4}$$

Anschaulich bedeutet dies, daß bei Verdopplung der Konzentration die Viskosität sich ca. verzehnfacht. Ab einem gewissen Punkt geliert dann die Lösung, d. h. sie ist nicht mehr richtig fließfähig.

Sehr schnell bedeutet also, daß sich bei einer Verdopplung der Konzentration, wie sie beim Eintrocknen eines gedruckten Films passiert, die Viskosität um mehr als diesen Faktor 10 erhöht, bzw. zumindest schneller, als bei einem Standardverlauf bei einer Lösung in einem Lösemittel.

Dies kann überraschend bei den erfindungsgemäßen Lösungen in bevorzugter Ausführung gefunden werden.

Bereitet man Mischungen aus mindestens zwei Lösemitteln, in denen der polymere organische Halbleiter löslich ist, müssen i. d. R. folgende Voraussetzungen gegeben sein, um diesen überproportionalen Anstieg zu erhalten:

- Die Viskosität der Lösung des Polymers im Lösemittel 1 (niedrigerer Siedepunkt) ist gleich oder geringer als die einer Lösung des Polymers in Lösemittel 2.
- Beim Aufkonzentrieren einer Mischung reichert sich nun Lösemittel 2 in der Mischung an. Dies bringt nun, neben dem Konzentrationseffekt noch den Übergang zu einer (von vorneherein) höher viskosen Lösung.

Vorteil einer derartigen bevorzugten erfindungsgemäßen Lösung ist, daß damit die oben geschilderten Probleme 2 bis 5 in hervorragender Weise gelöst werden können.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform kann es dann darstellen, eine Lösung die mindestens drei Lösemittel enthält, zu verwenden. Dadurch kann das eben erläuterte "sehr schnelle" Eindicken noch verstärkt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit eine erfindungsgemäße Lösung oder Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens drei verschiedene Lösemittel verwendet werden.

Hierbei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, drei Lösemittel mit unterschiedlichen Siedepunkten zu verwenden.

Vorteilhaft ist dabei, wenn ein Lösemittel A mit eher niedrigem Siedepunkt (100 – 150°C), ein weiteres Lösemittel B mit einem mittleren Siedepunkt (130 – 180°C) und ein drittes Lösemittel C mit einem hohem Siedepunkt (170 bis unter 200°C) verwendet wird.

Hierbei sollte dann eine Lösung oder Dispersion gerade in dem letzteren Lösemittel sehr dick bzw. sogar gelartig sein. Dann findet beim Eindicken eine extrem schnelle Viskositätssteigerung statt.

Wie auch beim Einsatz von zwei Lösemitteln kann sich auch hier das (Volumen)verhältnis der Lösemittel in einem weiten Bereich bewegen.

A: 1 – 70 %, bevorzugt 10 – 70 %

B: 1 – 90 %, bevorzugt 10 - 70 %

C: 1 – 60%, bevorzugt 10 – 50 %

Die Gesamtprozentzahl der jeweiligen Lösemittelmischung ergibt natürlich immer 100%.

5 Bei Lösemittelmischungen mit drei oder mehr Lösemitteln kann es auch eine Variante sein, daß eines der Lösemittel nicht-organisch, bevorzugt Wasser, ist. Dieses weitere nicht-organische Lösemittel, bevorzugt Wasser, wird aber nur in geringen Mengen verwendet. Bei der Verwendung von Wasser kann die einfache Restfeuchte nicht-getrockneter Lösemittel bereits ausreichen, die Eigenschaften der
10 Lösungen oder Dispersionen zu verändern.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird meist auf die Zusammensetzung von bzw. die Verwendung erfindungsgemäßer
15 Lösungen oder Dispersionen in bezug auf polymere Leuchtdioden und den entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende erfindungsgemäße Lösungen oder Dispersionen auch für die Verwendung in anderen Devices herzustellen und anzuwenden, z. B. für Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in
20 Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), für Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne
25 sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Lösungen oder Dispersionen bereiten und diese anwenden, um daraus Schichten zu erzeugen.

30 **Beispiel 1: Vergleichsbeispiel; Filmbildung und Deviceeigenschaften erzeugt mit Lösungen aus Tetralin.**

Die Verwendung nur eines Lösemittels, welches das Problem 1 (zu schnelles Eintrocknen der Lösung im Druckkopf) lösen könnte, wie z. B. Tetralin, führt in der

Filmbildung zum Auftreten der Probleme 3 bis 5. Absorptionsspektren erlauben über das Lambert-Beersche Gesetz ($E = \varepsilon c d$) die Messung von Schichtdicken. Figur 1 zeigt die Absorptionsspektren zweier Poly-arylen-vinyl-Filme (Polymer A, vgl. Tabelle 2), die auf identische Weise durch Spincoaten einer Tetralin-Lösung auf Glassubstrate von 3x3 cm hergestellt wurden. Die Schichtdicken variieren selbst auf einem Substrat um einen Faktor 2. Um homogene Filme zu erhalten, mußten die Filme 12 min auf dem Spincoater belassen und dann 10 min bei 120°C ausgeheizt werden. Diese langsame Trocknung führte in der Anwendung in Druckverfahren zu den schon angesprochenen Schwierigkeiten (Problem 4). Trotz der langen Trocknungszeit blieb der Restgehalt an Lösemittel so groß, daß die Effizienzen aus Tetralin hergestellter polymerer Leuchtdioden diejenigen aus Anisol/o-Xylol ($v : v = 1:1$) nicht erreichten (s. Figur 2).

Beispiel 2: Vergleichsbeispiele; Lagerstabilität von Polymerlösungen

Lösung von Polymer A in Tetralin (Lösung 1)

Lösung von Polymer A in Cumol (Lösung 2)

Lösung von Polymer A in Anisol / o-Xylol ($v : v = 1:1$) (Lösung 3)

(Anmerkung: Polymer A; vgl. Tabelle 2 unter Beispiel 3)

Die Lösungen wurden alle parallel und gleich bereitet. Dazu wurden die festen Polymere (ca. 7.5 g/l) für ca. 30 h bei ca. 65°C unter Schutzgas aufgelöst, weiter behandelt, filtriert und unter Schutzgas in dichten Behältern gelagert.

Die Lösungen wurden auf Ihre Eigenschaften direkt nach der Filtration (Lösungen 1, 2, 3) und 90 Tage (Lösungen 1a, 2a, 3a) später untersucht.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Lösung	Viskosität [mPa*s] bei 40 s ⁻¹	Molekulargewicht M _w , M _n (/1000) [u]	Schichtdicke bei Filmpräparation [nm]	Elektrolumineszenz Maximale Effizienz [Cd/A]; Spannung @ 100 Cd/m ² [V]
1	13.0	340, 200	75	6.5 Cd/A; 3.5 V
1a	8.9	210, 100	45	4.5 Cd/A; 4.2 V
2	12.5	330, 210	75	8.5 Cd/A; 3.3 V
2a	7.5	200, 90	40	4.2 Cd/A; 3.9 V
3	12.0	370, 210	75	10.5 Cd/A; 3.2 V
3a	11.9	375, 210	75	10.7 Cd/A; 3.4 V

Tabelle 1 Vergleich der Lagerstabilität verschiedener Polymerlösungen in unterschiedlichen Lösemitteln.

Die Lösungen in Tetralin (1, 1a) und Cumol (2, 2a) zeigten nur eine geringe Lagerstabilität. Es ist deutlich das jeweils die Anwendungseigenschaften sich dramatisch verschlechterten und ein direkter Abbau des Polymers gefunden wurde.

Es ist zu vermuten, daß dies auf geringe Spuren an Peroxiden in den jeweiligen Lösemitteln zurückzuführen ist. Die Lösemittel wurden zwar – fachmännisch – vorher (über LiAlH_4) getrocknet, von Peroxiden und Ketonen befreit und über eine Füllkörperkolonne destilliert und anschließend unter Schutzgas gelagert.

GC/MS-Untersuchungen an Tetralin belegten jedoch, daß sowohl vor der Reinigung als auch nachher ca. ähnliche Mengen an Tetralon und Tetralol enthalten waren.

Ähnliches ist leider auch für Tetralin-hydroperoxid zu vermuten.

Im Gegensatz dazu zeigte das erfindungsgemäße Lösemittelgemisch (Lösungen 3, 3a) keinerlei Anzeichen einer derartigen Degradation. Des weiteren waren auch noch primäre Anwendungseigenschaften (Effizienz und Spannung) in PLED Anwendung deutlich besser.

Beispiel 3: Vergleichsbeispiel; Löslichkeit zweier konjugierter Polymere in verschiedenen Lösemitteln

Es wurden – wie in Beispiel 2 – verschiedene Lösungen (Konzentration hier: ca. 5 g/l) bereitet, und in diesem Fall die Lösungskonsistenz direkt vermessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für Polymer A sind zur besseren Erläuterung des entsprechenden Verhaltens die einzelnen Gelkurven (Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur) auch noch in Figur 3 abgebildet.

Lösemittel	Lösungsverhalten Polymer A	Lösungsverhalten Polymer B
1,2,3-Trimethylbenzol	Gelbildung (unterhalb 30°C)	<i>Gelbildung</i> (bei ca. 35°C)
1,2,4-Trimethylbenzol	<i>Gelbildung</i> (bei ca. 38°C)	<i>Gelbildung</i> (bei ca. 38°C)
Mesitylen	Gelbildung (unterhalb 58°C)	Gelbildung (unterhalb 45°C)

tert-Butylbenzol	Gelbildung (unterhalb 44°C)	Gelbildung (bei ca. 25°C)
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	Gelbildung (unterhalb 60°C)	Gelbildung (unterhalb 50°C)
Anisol	keine Gelbildung*	keine Gelbildung*
o-Xylol	keine Gelbildung*	keine Gelbildung*
Toluol	keine Gelbildung*	keine Gelbildung*
4-Methylanisol	keine Gelbildung*	keine Gelbildung*

* keine Gelbildung bis 0°C zu beobachten.

Tabelle 2

Anmerkungen:

Polymer A: PPV-Derivat gemäß WO 99/24526, Polymer: Poly [(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2-(3',4'-bis(2-methylbutyloxy))phenyl)-5-methoxy-p-phenylenvinyl)co((2-(2,5-dimethylphenyl)-5-methoxy-p-phenylenvinyl)] ; $M_w \sim 1.000.000$, $M_n \sim 310.000$. Siehe auch Figur 3.

Polymer B: PF-Derivat gemäß WO 00/22026; Polymer gemäß Struktur P2 (Copolymer aus 9-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-9-(2,5-dimethylphenyl)fluoren-2,7-bisboronsäurebisglycolester, 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)fluoren und 1mol% 4,4'-Dibromtriphenylamin), allerdings mit deutlich erhöhtem Molekulargewicht: $M_w \sim 720.000$, $M_n \sim 270.000$.

Es ist klar erkennbar (Figur 3), daß verschiedene Tri- und ein Tetramethylbenzol, ebenso wie tert-Butyl-benzol für die Polymere A und B schlecht als Lösemittel geeignet waren. Lösemittel, mit denen erfindungsgemäße Lösemittel-Mischungen hergestellt werden können, zeigten hingegen nicht diese negativen Effekte.

Beispiel 4: Eintrocknen mehrerer erfindungsgemäßer Lösungen

Es wurden mehrere Lösungen des Polymers A in verschiedenen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen bereitet. Die Lösungsbereitung erfolgte analog zu den Angaben in Beispiel 2. Die Konzentration der Lösungen war dabei jeweils ca. 9 g/l. Die Lösungen wurden dabei so eingestellt, daß die Grundviskosität der Lösungen jeweils ca. gleich hoch war (ca. 8 bis 15 mPa*s, bei Scherraten von 40 s⁻¹). Von

diesen Lösungen wurden dann jeweils Teile des Lösemittels abgezogen, die neue Konzentration (doppelt: einmal via UV/VIS, einmal rechnerisch via Menge abgezogenes Lösemittel) und die dazugehörige Viskosität wurden dann anschließend bestimmt. Die gefundenen Viskositätsverläufe sind in Figur 4 dargestellt.

Es wurden Lösungen in folgenden Lösemitteln bereitet:

Lösung 4: Anisol

Lösung 5: Anisol : o-Xylol (v : v = 1:2)

Lösung 6: 2,5-Dimethylanisol : Anisol : o-Xylol (v : v : v = 20:25:55)

Lösung 7: 2,5-Dimethylanisol : 4-Methylanisol : o-Xylol (v : v : v = 10:60:30)

Es ist klar zu erkennen (Figur 4), daß die erfindungsgemäße Lösung 5 und noch besser die erfindungsgemäßen Lösungen 6 und 7 im Vergleich zur Lösung 4, die nur ein Lösemittel enthielt, ein deutlich schnelleres Eindicken zeigte.

Dies ist – wie in der Beschreibung geschildert – eine wichtige Eigenschaft, um die Probleme 3 bis 5 technisch zu lösen.

Beispiel 5: Eintrocknung einer erfindungsgemäßen Lösung, enthaltend ein Polymerblend.

Es wurde eine Lösung (Lösung 8) der o. g. Polymere B und A (Polymer B : Polymer A = 95 : 5 [m :m]) in dem Lösemittelgemisch 2,5-Dimethylanisol : Anisol : o-Xylol (v : v : v = 20:25:55) bereitet, mit der Gesamt-Polymer-Konzentration von 9 g/l.

Diese Lösung wurde analog den Angaben in Beispiel 2 bereitet.

Es wurden nun zwei unterschiedliche Untersuchungen durchgeführt, um die Art des Eintrocknens dieses Polymerblends zu evaluieren:

- Zunächst wurden einfach Quarzgläser via Spin-Coating mit dem o. g. Blend beschichtet. Optisch sahen die dadurch erzeugten Filme jeweils klar und ohne eine erkennbare Strukturierung aus. Es wurden auch PL Spektren von jeweils 5 verschiedenen Punkten bei 4 verschiedenen Gläsern angefertigt. Diese zeigten jeweils dasselbe PL-Spektrum (jenes von Polymer A).

- Anschließend wurden kleine Tropfen der Lösung (5 – 10 µl) auf Trägergläser aufgebracht, und deren Eintrocknen unter dem Polarisationsmikroskop verfolgt. Hierbei konnte keinerlei Phasenseparation festgestellt werden.

5 **Beispiel 6: Standardverfahren um PLEDs zu Testzwecken herzustellen:**

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepaßt werden. In der Regel wurden Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//leitfähiges
10 Polymer//lichtemittierendes Polymer//Kathode hergestellt.

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie, aber auch komplexe Substrate, Schaltkreise für eine Aktiv-Matrix-Ansteuerung enthaltend) auf die richtige Größe gebracht hat, werden sie – sofern dies nicht
15 schon vorab geschehen ist - in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit den Polymerlagen werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt.

20 Von dem jeweiligen Polymer wird die entsprechende Lösung oder Dispersion entweder mit einem Spin-coater aufgeschleudert oder auch durch Druckverfahren (z. B. IJP) aufgebracht. Bevorzugt werden dabei die Verfahren auch so angewendet, daß die leitfähigen Polymere Schichtdicken im Bereich von 20 bis 200 nm und die emittierenden Polymere Schichtdicken im Bereich von 50 bis 100 nm aufweisen.

25 Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500).

Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca, Yb, Ba, oder auch Elektroden bestehend aus mehreren Schichten) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

30 Beim Anlegen einer entsprechenden Spannung werden von der Anode aus Löcher, von der Kathode aus Elektronen in die Vorrichtung injiziert, die sich im Device treffen und einen angeregten Zustand erzeugen. Dieser kann unter Aussendung von Licht zerfallen. Dieses Licht wird durch die transparente Anode ausgestrahlt.

Ansprüche:

1. Lösungen und/oder Dispersionen organischer Halbleiter in einem Lösemittelgemisch von mindestens 2 verschiedenen organischen Lösemittel, gekennzeichnet dadurch, daß

A. Jedes der Lösemittel für sich allein genommen einen Siedepunkt von weniger als 200°C aufweist und einen Schmelzpunkt von 15°C oder niedriger aufweist,

B. mindestens eines der Lösemittel einen Siedepunkt zwischen mehr als 140 und weniger als 200°C aufweist

C. die eingesetzten Lösemittel keine benzyllischen CH₂- oder CH-Gruppen aufweisen,

D. die eingesetzten Lösemittel keine Benzolderivate sind, die tert-Butylsubstituenten oder mehr als zwei Methylsubstituenten enthalten.

2. Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Lösungen handelt.

3. Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Dispersionen handelt.

4. Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Halbleiter polymere organische Halbleiter eingesetzt werden.

5. Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Lösungen handelt.

6. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter lösliche Poly-p-arylene-vinylene (PAVs) eingesetzt werden.

7. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter lösliche Polyfluorene (PFs) eingesetzt werden.

8. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter lösliche Poly-spirobifluorene (PSFs) eingesetzt werden.

9. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter lösliche Poly-para-phenylene (PPPs) eingesetzt werden.

10. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter substituierte, lösliche Polythiophene (PTs) eingesetzt werden.

11. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter substituierte, lösliche Polypyridine (PPys) eingesetzt werden.

12. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter substituierte, lösliche Polypyrrole eingesetzt werden.

13. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter substituierte, lösliche Copolymere, die Struktureinheiten von mindestens zwei der in den Ansprüchen 6 bis 12 aufgeführten Polymerklassen enthalten, eingesetzt werden.

14. Lösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerer organischer Halbleiter substituierte und unsubstituierte Poly-vinyl-carbazole oder substituierte und unsubstituierte Triarylaminpolymere eingesetzt werden.

15. Lösungen und Dispersionen gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese zwischen 0.25 und 10Gew% des organischen Halbleiters enthalten.

16. Lösungen und Dispersionen gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese Lösemittel mit unterschiedlichen Siedepunkten enthalten.

17. Lösungen oder Dispersionen gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese nur Lösemittel mit einem Siedepunkt von wenigstens 100°C enthalten.

5 18. Lösungen oder Dispersionen gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese ein oder mehrere Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe o-Xylol, 2,6-Lutidin, 2-Fluor-m-xylol, 3-Fluor-o-xylol, 2-Chlorbenzotrifluorid, Dimethylformamid, 2-Chlor-6-fluortoluol, 2-Fluoranisol, Anisol, 2,3-Dimethylpyrazin, 4-Fluoranisol, 3-Fluoranisol, 3-Trifluormethylanisol, 10 2-Methylanisol, Phenetol, 4-Methylanisol, 3-Methylanisol, 4-Fluor-3-methylanisol, 2-Fluorbenzonitril, 4-Fluor-veratrol, 2,6-Dimethylanisol, 3-Fluorbenzonitril, 2,5-Dimethylanisol, 2,4-Dimethylanisol, Benzonitril, 3,5-Dimethylanisol, N,N-Dimethylanilin, 1-Fluor-3,5-dimethoxybenzol oder N-Methylpyrrolidinon enthalten.

15 19. Lösungen oder Dispersionen gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese ein oder mehrere Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe 3-Fluor-benzotrifluorid, Benzotrifluorid, Dioxan, Trifluormethoxybenzol, 4-Fluor-benzotrifluorid, 3-Fluor-pyridin, Toluol, 2-Fluor-toluol, 2-Fluor-benzotrifluorid, 3-Fluor-toluol, Pyridin, 4-Fluor-toluol, 2,5-Difluor-toluol, 1-Chlor-2,4-difluorbenzol, 2-Fluor-pyridin, 3-Chlorfluorbenzol, 1-Chlor-2,5-difluorbenzol, 4-Chlorfluorbenzol, Chlorbenzol, 2-Chlorfluorbenzol, p-Xylol oder 20 m-Xylol enthalten.

25 20. Lösungen oder Dispersionen gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens drei verschiedene Lösemittel enthalten.

21. Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die drei Lösemittel unterschiedliche Siedepunkte aufweisen.

30

22. Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein erstes Lösemittel einem Siedepunkt zwischen 100 und 150°C, ein zweites Lösemittel mit einem Siedepunkt zwischen 130 und 180°C

und ein drittes Lösemittel mit einem Siedepunkt zwischen 170 und weniger als 200°C, wobei die vorstehenden Lösemittel unterschiedlich sind, verwendet wird.

23. Verwendung der Lösungen und/oder Dispersionen gemäß einem oder mehreren
5 der Ansprüche 1 bis 22 zum Erzeugen von Schichten organischer Halbleiter auf einem Substrat.

24. Verfahren zur Herstellung von organischen Halbleiterschichten wobei eine
10 Lösung und/oder Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22 mittels eines Druckverfahrens verwendet wird.

25. Verfahren gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das
Druckverfahren ein Tintenstrahl-Druckverfahren (IJP) ist.

15 26. Schichten organischer Halbleiter dadurch gekennzeichnet, daß sie mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 24 oder 25 erzeugt werden.

Fig. 1

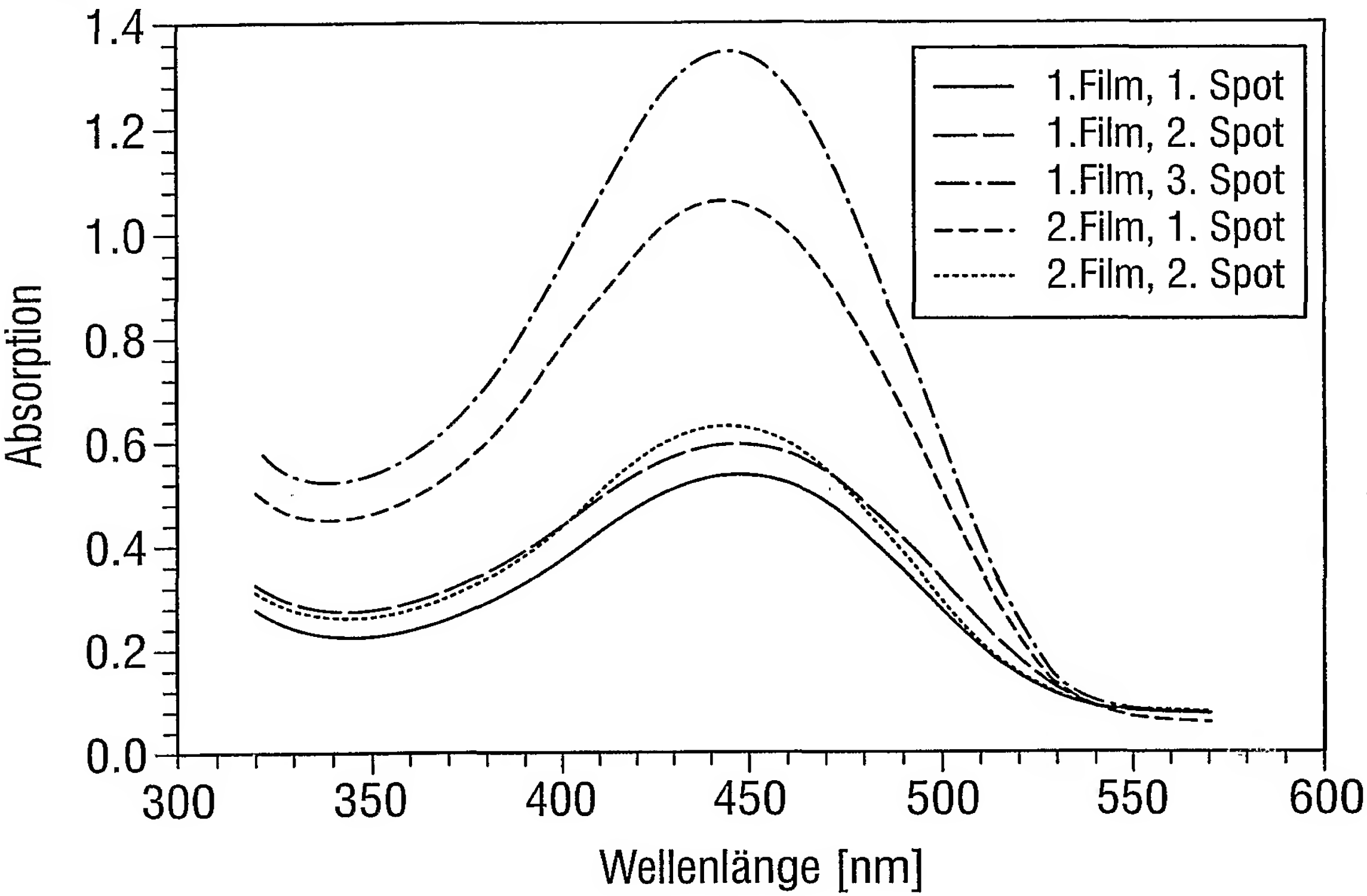


Fig. 2

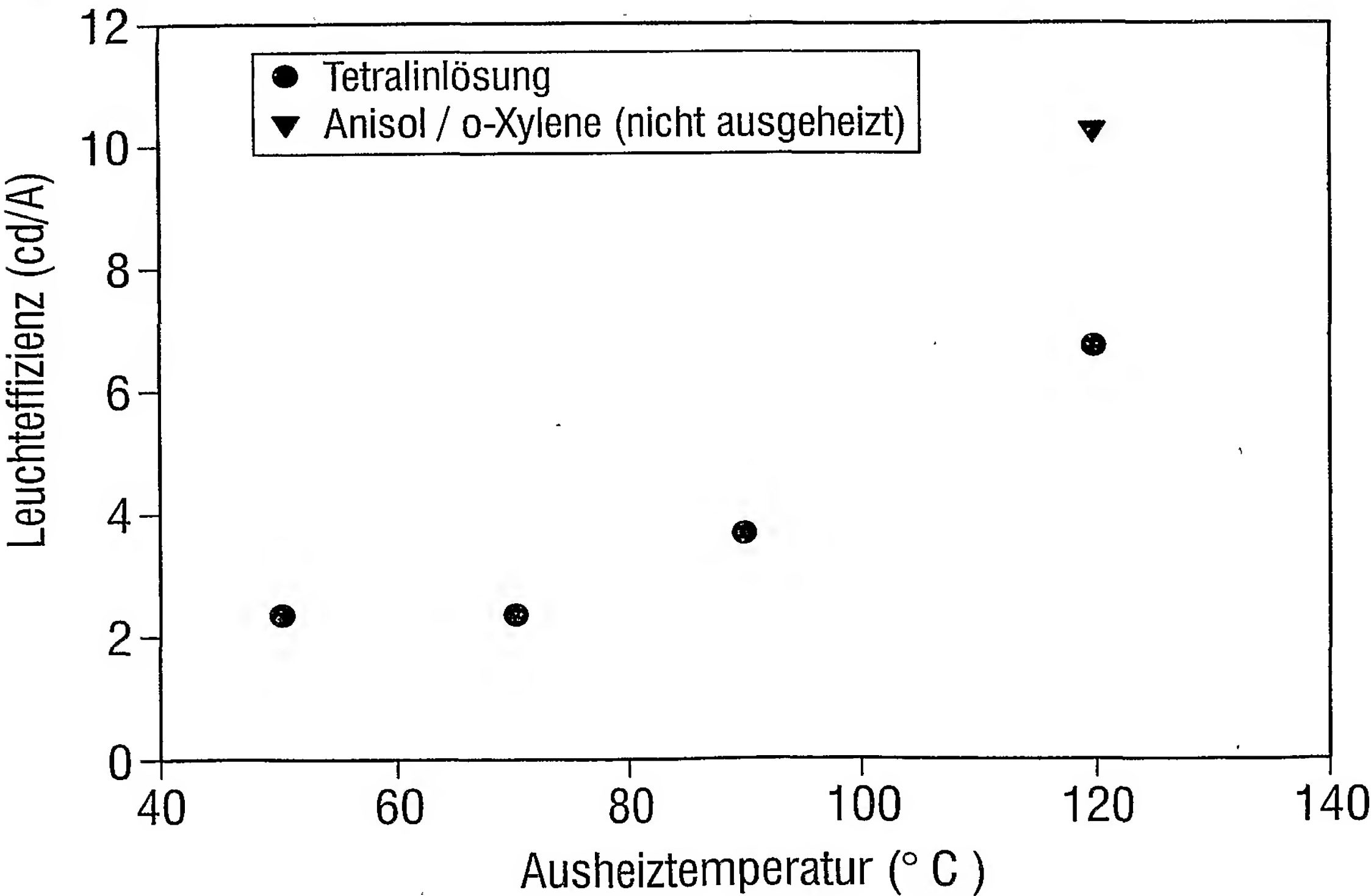
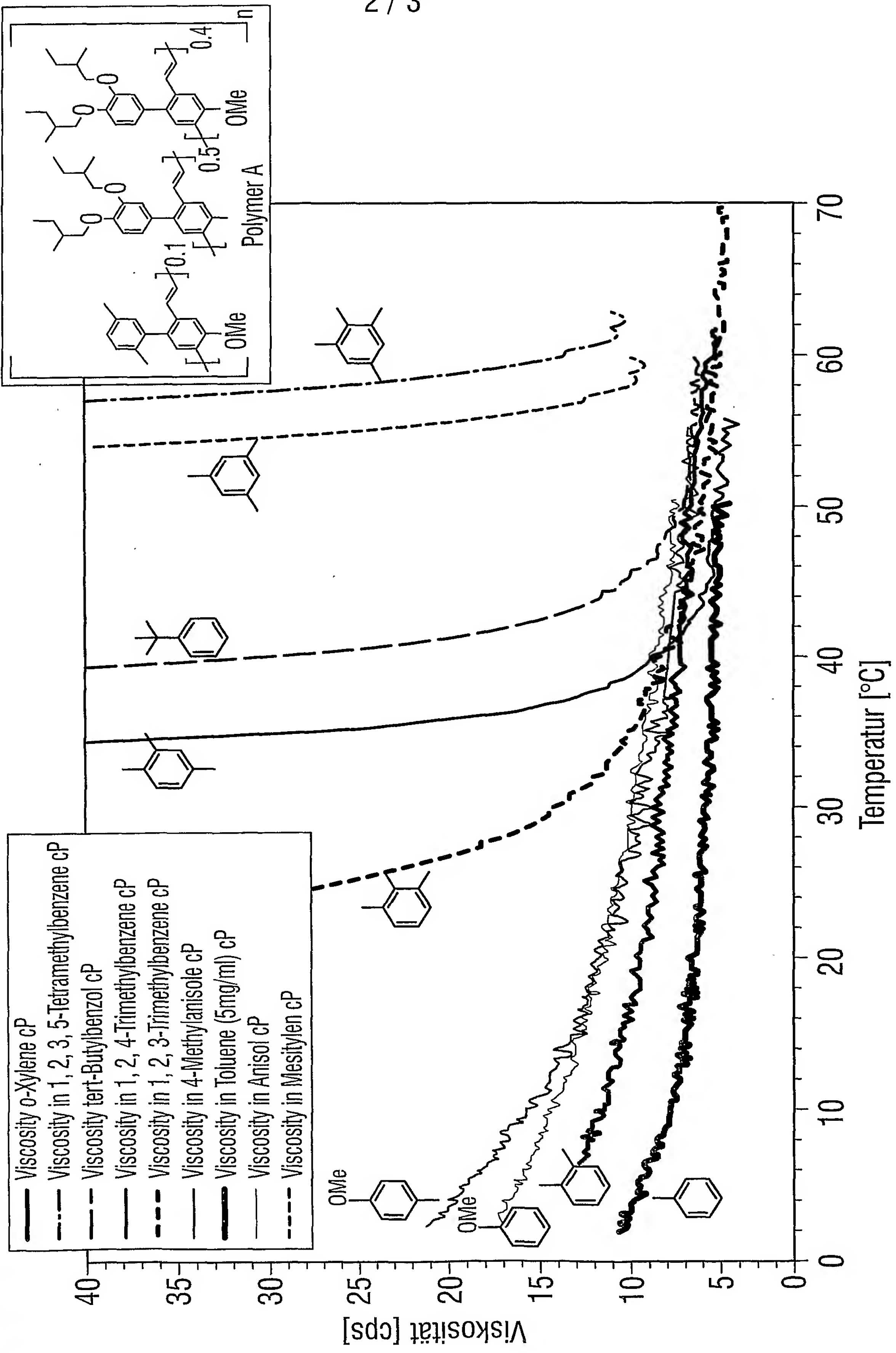
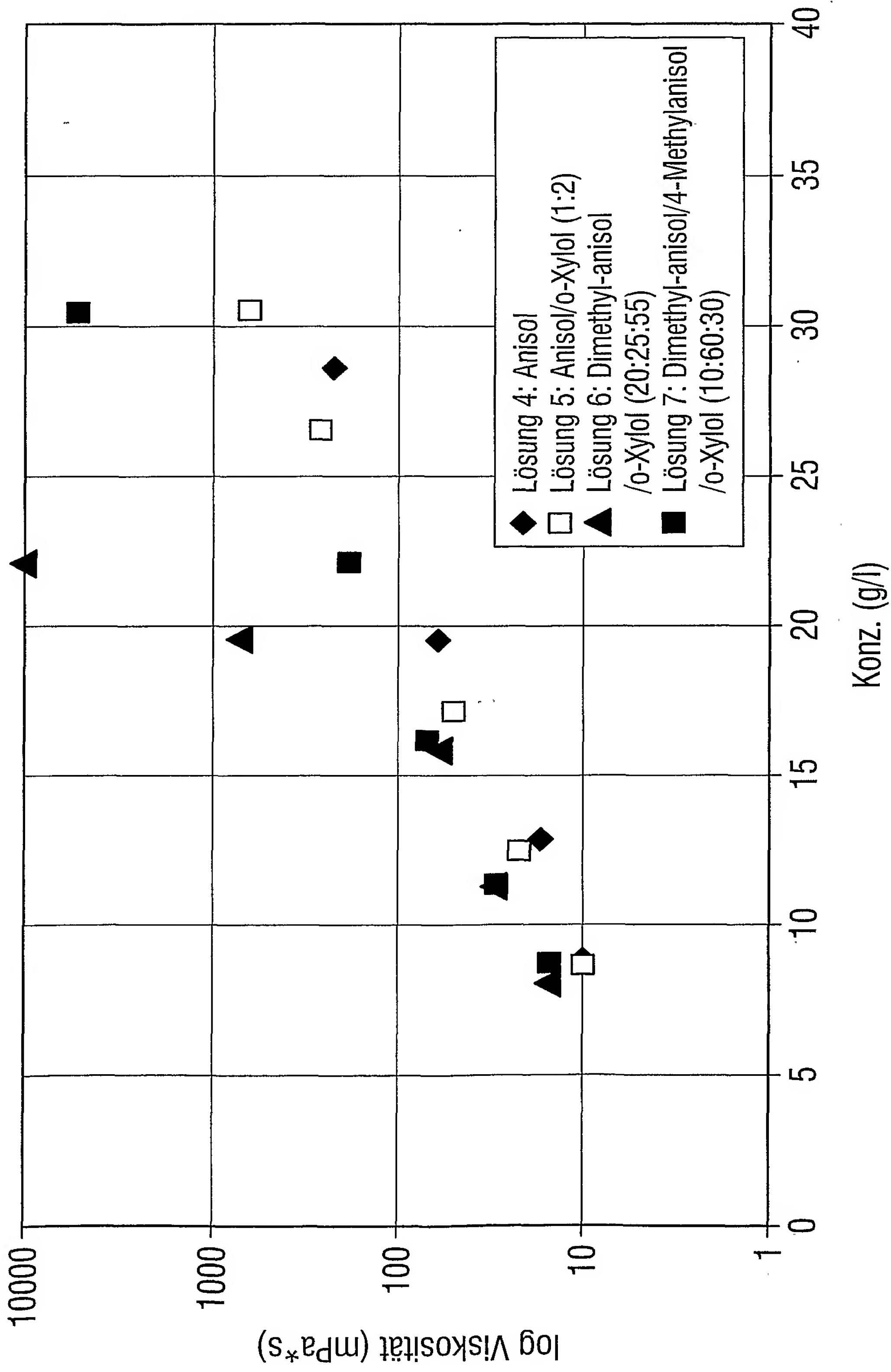


Fig. 3





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

.../EP 02/02491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D11/00 C09K11/06 H01L51/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 779 348 A (PITNEY BOWES) 18 June 1997 (1997-06-18) example 4 ----	1,2, 16-18, 20-26
X,P	WO 01 47045 A (PLASTIC LOGIC LTD ;SIRRINGHAUS HENNING (GB); KAWASE TAKEO (GB); FR) 28 June 2001 (2001-06-28) page 10 ---- -/--	1,2,4,5, 13,15, 19-21, 23-26



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2002

Date of mailing of the international search report

21/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02491

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HEBNER T R ET AL: "INK-JET PRINTING OF DOPED POLYMERS FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 72, no. 5, 2 February 1998 (1998-02-02), pages 519-521, XP000737411 ISSN: 0003-6951 * gesamtes Dokument * ----	1-26
A	WO 00 59267 A (KANBE SADA0 ;SEKI SHUNICHI (JP); SEIKO EPSON CORP (JP)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application & EP 1 083 775 A ----	1-26
X	H. ANTONIADIS ET AL.: "Light-emitting diodes based on Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)" POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, vol. 8, no. 7, 1997, pages 392-398, XP002205971 table 1 -----	1,2,4-6, 16,19,23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02491

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0779348	A	18-06-1997	US 5681381 A	28-10-1997
			CA 2192142 A1	12-06-1997
			DE 69614351 D1	13-09-2001
			DE 69614351 T2	23-05-2002
			EP 0779348 A2	18-06-1997
			JP 9291246 A	11-11-1997
<hr/>				
WO 0147045	A	28-06-2001	AU 2015901 A	03-07-2001
			AU 2016001 A	03-07-2001
			AU 2206601 A	03-07-2001
			AU 2206901 A	03-07-2001
			WO 0147043 A1	28-06-2001
			WO 0146987 A2	28-06-2001
			WO 0147044 A2	28-06-2001
			WO 0147045 A1	28-06-2001
<hr/>				
WO 0059267	A	05-10-2000	CN 1310930 T	29-08-2001
			EP 1083775 A1	14-03-2001
			WO 0059267 A1	05-10-2000
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/00 C09K11/06 H01L51/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 779 348 A (PITNEY BOWES) 18. Juni 1997 (1997-06-18) Beispiel 4 ---	1,2, 16-18, 20-26
X,P	WO 01 47045 A (PLASTIC LOGIC LTD ;SIRRINGHAUS HENNING (GB); KAWASE TAKEO (GB); FR) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Seite 10 --- -/--	1,2,4,5, 13,15, 19-21, 23-26

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marsitzky, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HEBNER T R ET AL: "INK-JET PRINTING OF DOPED POLYMERS FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 72, Nr. 5, 2. Februar 1998 (1998-02-02), Seiten 519-521, XP000737411 ISSN: 0003-6951 * gesamtes Dokument * ---	1-26
A	WO 00 59267 A (KANBE SADA0 ;SEKI SHUNICHI (JP); SEIKO EPSON CORP (JP)) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt & EP 1 083 775 A ---	1-26
X	H. ANTONIADIS ET AL.: "Light-emitting diodes based on Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)" POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, Bd. 8, Nr. 7, 1997, Seiten 392-398, XP002205971 Tabelle 1 -----	1,2,4-6, 16,19,23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02491

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0779348	A	18-06-1997	US 5681381 A	28-10-1997
			CA 2192142 A1	12-06-1997
			DE 69614351 D1	13-09-2001
			DE 69614351 T2	23-05-2002
			EP 0779348 A2	18-06-1997
			JP 9291246 A	11-11-1997
WO 0147045	A	28-06-2001	AU 2015901 A	03-07-2001
			AU 2016001 A	03-07-2001
			AU 2206601 A	03-07-2001
			AU 2206901 A	03-07-2001
			WO 0147043 A1	28-06-2001
			WO 0146987 A2	28-06-2001
			WO 0147044 A2	28-06-2001
			WO 0147045 A1	28-06-2001
WO 0059267	A	05-10-2000	CN 1310930 T	29-08-2001
			EP 1083775 A1	14-03-2001
			WO 0059267 A1	05-10-2000